

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-165548

(43)Date of publication of application : 24.06.1997

(51)Int.Cl.

C09D123/28

C09D 5/00

C09D183/04

(21)Application number : 07-329276

(71)Applicant : NIPPON OIL & FATS CO LTD

(22)Date of filing : 18.12.1995

(72)Inventor : FUJII KENICHI

(54) AQUEOUS COATING MATERIAL COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aqueous coating material composition excellent in adhesive property to a substrate, especially to a thermoplastic olefinic rubber, and wear resistance.

SOLUTION: This aqueous coating material composition contains an aqueous dispersion of a chlorinated polyolefin and an aqueous dispersion of a silicone rubber, and the ratio of the resin solid portion of the aqueous dispersion of the chlorinated polyolefin is 20-80wt.%, and that of the silicone rubber is 80-20wt.% based on the total amount of the resin solid portion of the aqueous dispersion of the chlorinated polyolefin and that of the silicone rubber.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-165548

(43) 公開日 平成9年(1997)6月24日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 123/28	P F A		C 0 9 D 123/28	P F A
5/00	P P U		5/00	P P U
183/04	P M U		183/04	P M U

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-329276

(22) 出願日 平成7年(1995)12月18日

(71) 出願人 000004341

日本油脂株式会社

東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号

(72) 発明者 藤井 健一

神奈川県横浜市港南区下永谷4-1-13-304

(74) 代理人 弁理士 柳原 成

(54) 【発明の名称】 水性塗料組成物

(57) 【要約】

【課題】 素材、特に熱可塑性オレフィンゴムに対する付着性および耐摩耗性に優れた水性塗料組成物を得る。

【解決手段】 塩素化ポリオレフィンの水分散体およびシリコーンゴムの水分散体を含有する水性塗料組成物であって、水性塗料組成物中の塩素化ポリオレフィンの水分散体の樹脂固形分およびシリコーンゴムの水分散体の樹脂固形分の合計量に対する塩素化ポリオレフィンの水分散体の樹脂固形分の割合が20～80重量%、シリコーンゴムの水分散体の樹脂固形分の割合が80～20重量%である水性塗料組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩素化ポリオレフィンの水分散体およびシリコンゴムの水分散体を含有する水性塗料組成物であって、水性塗料組成物中の塩素化ポリオレフィンの水分散体の樹脂固形分およびシリコンゴムの水分散体の樹脂固形分の合計量に対する塩素化ポリオレフィンの水分散体の樹脂固形分の割合が20～80重量%、シリコンゴムの水分散体の樹脂固形分の割合が80～20重量%であることを特徴とする水性塗料組成物。

【請求項2】 被塗物が熱可塑性オレフィンゴムである請求項1記載の水性塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は水性塗料組成物に関し、さらに詳しくは熱可塑性オレフィンゴム用の塗料として好適な水性塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ウェザーストリップやグラスランなどの自動車部品は、エチレン、プロピレンおよび少量のジエンのターポリマーからなるエチレンプロピレンエラストマー（以下、EPDMと略称）に代表される熱可塑性オレフィンゴムから製造されている。これらの自動車部品はトランクや窓枠の緩衝材として用いられるものであり、これらの自動車部品用の塗料には素材への付着性および耐摩耗性が要求される。

【0003】 従来、上記のような自動車部品用の塗料としては溶剤型の塗料が用いられており、例えば摺動性を有するポリジメチルシロキサンに代表されるシリコン樹脂をバインダーとした溶剤型塗料、あるいはウレタン樹脂系溶剤型塗料が使用されている。しかし、これらの溶剤型塗料は有機溶剤による環境汚染や労働安全性が問題となる。

【0004】 水性塗料は有機溶剤を含まないか、含んでも少量であるため環境汚染防止、労働安全性などの点で好ましいが、素材への付着性および耐摩耗性に優れた水性塗料は得られていないのが現状である。例えば、耐摩耗性を改善するためシリコン樹脂を水性塗料に配合しようとしても、シリコン樹脂は極めて疎水性が高く、水分散体等の水性化が困難であり、水性塗料の原料として使用することはできない。シリコンオイルは水性化が可能であり水性塗料の原料として使用することはできるが、この場合は塗膜形成能力に劣り、素材への付着性、乾燥性、耐摩耗性等が十分ではない。

【0005】 EPDMに良好な付着性を有する樹脂として、塩素化ポリオレフィンが知られている（VERKRONIEK NUMBER 1, JANUARI 13～17頁（1995））。塩素化ポリオレフィンは水性エマルジョン化法により水分散体とすることは可能であり、EPDMに代表される熱可塑性オレフィンゴムに対する付着性も良好ではあるが、摺動性に乏しく、耐摩耗性が不十分である。

【0006】 ところで、特開昭61-155432号公報には、硬化性ポリウレタンと硬化性シリコンと接着付与剤とからなる高分子弾性体の表面処理用塗料組成物が記載されており、被塗物としてEPDM、接着付与剤としてハロゲン化EPTが例示されている。しかし、この塗料組成物は溶剤型のものであり、実施例で用いている硬化性シリコンはテープやラベルなどの剥離に用いられるシリコン離形剤の一種であるシリコンオイルまたはその二次製品である。また上記公報には、塩素化ポリオレフィンとシリコンゴムとを組合せることにより、付着性および耐摩耗性に優れた水性塗料が得られることは記載されていない。仮にシリコンオイルを水性化して用いたとしても、前記のように素材への付着性、耐摩耗性などが不十分である。

【0007】 また特公昭64-11238号公報には、末端に水酸基を有するウレタンプレポリマー、ひまし油ポリオール、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー、フッ素樹脂、シリコンオイルおよびカーボンブラックもしくは塩素化ポリオレフィンからなる塗料組成物が記載され、自動車グラスランに塗装することが記載されている。しかし、この塗料組成物も溶剤型のものであり、塩素化ポリオレフィンとシリコンゴムとを組合せた水性塗料を示唆するものではない。仮にウレタン樹脂を水性化したとしてもEPDMへの付着性は不十分であり、また水性化したシリコンオイルは前記のような問題点がある。

【0008】 また特表平5-505845号公報には、1級アミン官能性シラン、塩素化ポリオレフィンおよび室温硬化性ポリオルガノシロキサンを含むプライマー組成物が記載されている。しかし、この組成物は溶剤型のプライマー塗料であり、この塗料からは耐摩耗性に優れた塗膜は得られない。また上記公報には、塩素化ポリオレフィンとシリコンゴムとを組合せることにより、付着性および耐摩耗性に優れた水性塗料が得られることは記載されていない。

【0009】 また特公昭63-55547号公報には、展色剤と、ニッケルまたはマンガンと、銅合金粉末とからなる水中防汚塗料組成物が記載され、展色剤の組合せとして塩化ゴム樹脂とシリコンゴムとの組合せの可能性が示唆されている。しかし、この塗料組成物も溶剤型のものであって、銅イオンの溶出をコントロールして防汚効果を持続させる塗料であり、塩素化ポリオレフィンとシリコンゴムとを組合せた水性塗料を示唆するものではない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、被塗物への付着性および耐摩耗性に優れた水性塗料組成物、特に熱可塑性オレフィンゴムへの付着性および耐摩耗性に優れた水性塗料組成物を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は次の水性塗料組成物である。

(1) 塩素化ポリオレフィンの水分散体およびシリコンゴムの水分散体を含有する水性塗料組成物であって、水性塗料組成物中の塩素化ポリオレフィンの水分散体の樹脂固形分およびシリコンゴムの水分散体の樹脂固形分の合計量に対する塩素化ポリオレフィンの水分散体の樹脂固形分の割合が20～80重量%、シリコンゴムの水分散体の樹脂固形分の割合が80～20重量%であることを特徴とする水性塗料組成物。

(2) 被塗物が熱可塑性オレフィンゴムである上記

(1) 記載の水性塗料組成物。

【0012】本発明で使用する塩素化ポリオレフィンの水分散体の塩素化ポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン、イソブテンなどの単独重合体または共重合体の塩素化物があげられる。塩素化ポリオレフィンは数平均分子量が3,000～300,000、塩素含有率が10～50重量%のものが好ましい。

【0013】塩素化ポリオレフィンの水分散体は、上記塩素化ポリオレフィンを水性エマルジョン化することにより得られる。この水性エマルジョン化には公知の方法を制限なく使用することができ、例えばケミカルスターラー、高速ホモジナイザーなどの乳化装置を用いた物理的方法；反転乳化法、転相温度乳化法、界面活性剤相乳化法、液晶を利用した乳化法、冷却法などの化学的方法；これらを組合せた方法などが採用できる。水性エマルジョン化法の詳細については、例えば北岡協三著「塗料用合成樹脂入門」198頁（高分子刊行会；1992年）、阿部正彦著「色材」67〔4〕263（1994）などに記載されている。

【0014】塩素化ポリオレフィンの水分散体としては市販品を使用することもできる。具体的なものとしては、例えばスーパークロンS-488、スーパークロンS-656（いずれも日本製紙（株）製、商標）などがあげられる。

【0015】本発明で使用するシリコンゴムの水分散体のシリコンゴムは、主鎖がオルガノシロキサン結合からなる重合体であって、常温で半流動性の固体であり、架橋によりゴム状弾性を現すもの、あるいは架橋によりゴム状弾性を発現させたものである。シリコンゴムとしては、架橋する前のものを使用することもできるし、架橋後のものを使用することもできる。シリコンゴムとしては、1液型の室温硬化型のシリコンゴムを使用するのが好ましい。本発明で使用するシリコンゴムの中には、シリコンオイルすなわち常温で液体のもの、シリコン樹脂すなわち常温でゴム状弾性を示さない樹脂状のものは含まれない。

【0016】シリコンゴムの水分散体は、上記シリコンゴムを水性エマルジョン化することにより得られる。この水性エマルジョン化の方法としては、前記塩素

化ポリオレフィンの水性エマルジョン化法と同様の方法を採用することができる。

【0017】シリコンゴムの水分散体としては市販品を使用することもできる。具体的なものとしては、例えばSE-1980（東レ・ダウコーニング・シリコン（株）製、商標）などがあげられる。

【0018】従来、シリコンゴムの水分散体はスレート、モルタル、ALC（軽量コンクリート）等の建築、土木弾性コーティング材として用いられているが、物理的強度が弱く、また軟質塩化ビニルなどへの付着性に乏しいことは公知であり、事実EPDMへの付着性は十分ではなかった。しかし、本発明ではこのようなシリコンゴムの水分散体と塩素化ポリオレフィンの水分散体とを併用することにより、付着性および塗膜の物理的強度を改善することができる。

【0019】本発明において、シリコンゴムの水分散体の代わりにシリコンオイルの水分散体を用いても耐摩耗性に優れた塗膜は得られない。またシリコン樹脂は極めて疎水性が高く、水分散体等の水性化が困難であり、水性塗料の原料として使用することはできない。

【0020】本発明の水性塗料組成物中の塩素化ポリオレフィンの水分散体の樹脂固形分およびシリコンゴムの水分散体の樹脂固形分の合計量に対する塩素化ポリオレフィンの水分散体の樹脂固形分の割合は20～80重量%、好ましくは30～70重量%である。上記割合が20%未満の場合には塩素化ポリオレフィンによる素材への付着性の効果が認められず、80重量%より多い場合には塗膜の耐摩耗性が劣ることになる。

【0021】また本発明の水性塗料組成物中の塩素化ポリオレフィンの水分散体の樹脂固形分およびシリコンゴムの水分散体の樹脂固形分の合計量に対するシリコンゴムの水分散体の樹脂固形分の割合は20～80重量%、好ましくは30～70重量%である。上記割合が20重量%未満の場合にはシリコンゴムによる耐摩耗性の効果が認められず、80重量%より多い場合には、素材への付着性が劣ることになる。

【0022】本発明の水性塗料組成物は、顔料を含まないクリアー塗料でも、また顔料を含有する塗料でも構わない。顔料を含有する場合には、顔料を水と顔料分散剤とで分散してもよく、また顔料分散の目的で第3の樹脂として水溶性または水分散性の樹脂を用いて、顔料を分散しても良い。この際、アルコール、エステルなどの有機溶剤を必要とあらば一部使用しても構わないが、本発明の主旨からはこれらの有機溶剤の使用量は極力控えることが好ましい。

【0023】本発明の水性塗料組成物に、シリコンゴムの反応性を高める為の触媒を配合することは、なんら差し支えない。また本発明の水性塗料組成物には、通常水性塗料に使用している添加剤を配合することができ、具体的なものとしては、消泡剤、レベリング剤など

があげられる。本発明の水性塗料組成物に塩素化ポリオレフィン、シリコンゴム以外の他の樹脂固形分を配合する場合、他の樹脂固形分の配合量は塩素化ポリオレフィンの水分散体の樹脂固形分およびシリコンゴムの水分散体の樹脂固形分の合計量に対して100重量%以下、好ましくは50重量%以下とするのが望ましい。

【0024】本発明の水性塗料組成物は、塩素化ポリオレフィンの水分散体、シリコンゴムの水分散体および必要により配合する添加物を攪拌混合することにより製造することができる。得られた塗料は1コート仕上げで、1液タイプの水性塗料として使用することができる。

【0025】本発明の水性塗料組成物は、水性塗料であるとの制限の下に、塩素化ポリオレフィンの水分散体に起因する優れた付着性、特にEPDMへの付着性と、シリコンゴムの水分散体に起因する優れた耐摩耗性とを系中で複合させることで、従来の溶剤型塗料と同程度の被塗物への付着性と耐摩耗性とを両立させた塗膜を得ることができる。

【0026】本発明の水性塗料組成物を塗装する被塗物はEPDMに代表される熱可塑性オレフィンゴムまたは熱可塑性オレフィンゴムを含有する樹脂が好ましいが、これに限定されない。具体的な被塗物としては、ウェザーストリップ、ガラスラン等の自動車部品などがあげられる。

【0027】本発明の水性塗料組成物の塗装方法としてはスプレー塗装が一般的であるが、ロール塗装、フローコーター塗装などの塗装方法を用いることも可能である。本発明の塗料組成物は、乾燥塗膜厚が通常3~50 μm 、好ましくは5~10 μm の範囲で塗装する。塗膜は常温乾燥により形成することもできるし、強性乾燥により形成することもできる。

【0028】

【発明の効果】本発明の水性塗料組成物は、塩素化ポリオレフィンの水分散体およびシリコンゴムの水分散体を特定の割合で含有しているので、付着性、特に熱可塑性オレフィンゴムに対する付着性に優れ、しかも耐摩耗性に優れた塗膜が得られる。

【0029】

【発明の実施の形態】以下、本発明の詳細を実施例をあげて説明するが、実施例はなんら本発明を制限するものではない。なお各例における「部」および「%」はいずれも重量基準である。

【0030】実施例1~3

表1に示す配合で、以下の方法で水性塗料を調製した。まず、顔料分散剤デイスパースエイドW-22（サンノブコ社製、商標）と脱イオン水と消泡剤デヒドラン1620（サンノブコ社製、商標）とを均一に攪拌し、この中にカーボンブラックを少量ずつ攪拌しながら加え、ペイントシェーカーにて粒度が10 μm 以下となるまで分散した（これを「塗料A」とする）。

【0031】次に、予め容器に計り取った塩素化ポリオレフィンの水分散体スーパーグロンS-488（日本製紙（株）製、商標）の中に上記「塗料A」を攪拌しながら徐々に加え、全て加え終わった後、さらに十分に攪拌した。次に、この中にシリコンゴムの水分散体SE-1980（東レ・ダウコーニング・シリコン（株）製、商標）および希釈用の脱イオン水を加え、水性塗料を得た（これを「塗料B」とする）。

【0032】上記のようにして得た「塗料B」を、厚さ2mmのEPDM上にスプレーにて乾燥膜厚が約8 μm になるように塗装し、10分間セットした後、100℃の温度で10分間乾燥器にて強制乾燥し、塗膜を得た。得られた塗膜について付着性および耐摩耗性の試験を行った。その試験結果を表1に併記した。

【0033】実施例4

表1に示す配合で、以下の方法で水性塗料を調製した。まず、顔料分散用樹脂NeoRez R-972（ゼネカ（株）製、商標）、脱イオン水および消泡剤デヒドラン1620（サンノブコ社製、商標）を均一に攪拌した。この中にカーボンブラックを少量ずつ攪拌しながら加え、ペイントシェーカーにて粒度が10 μm 以下となるまで分散した。その後は実施例1と同様にして塗料を調製して塗膜を形成した後、塗膜性能試験を行った。その試験結果を表1に併記した。

【0034】

【表1】

7
表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
《組成》	(部)				
ディスパースエイドW-22	* 1	50	50	50	—
NeoRez R-972	* 2	—	—	—	250
デヒドラン1620	* 3	2	2	2	5
脱イオン水		50	50	50	50
カーボンブラック		30	30	30	30
スーパークロンS-488	* 4	500	300	700	350
SE-1980	* 5	320	450	190	230
脱イオン水		400	450	350	300
樹脂の混合比率	* 6	50/50	30/70	70/30	50/50
付着性	* 7	○	○	○	○
耐摩耗性	* 8	○	○	○	○

【0035】表1の注

* 1 ディスパースエイドW-22：顔料分散剤、サンノブコ社製、商標、加熱残分35%

* 2 NeoRez R-972：顔料分散用樹脂、ゼネカ（株）製、商標、ウレタンアクリル共重合体ディスバージョン、加熱残分34%

* 3 デヒドラン1620：消泡剤、サンノブコ社製、商標、加熱残分100%

* 4 スーパークロンS-488：塩素化ポリオレフィンの水分散体、日本製紙（株）製、商標、加熱残分29%

* 5 SE-1980：シリコーンゴムの水分散体、東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）製、商標、加熱残分45%

* 6 樹脂の混合比率：スーパークロンS-488/SE-1980の樹脂固形分重量比（第3樹脂成分は除く）

【0036】* 7 付着性：JIS K5400 6.15の着盤目試験に準拠する。評価基準は次の通りである。

○：全く剥離しない

20 △：一部は剥離するが80%以上剥離しない

×：80%以上剥離する

* 8 耐摩耗性：20℃の室温において、8枚に折り畳んだガーゼを塗膜に1kg/cm²の荷重をかけて5cmの長さの間を往復させ、素地が見えるまでの往復回数にて評価した。評価基準は次の通りである。

○：50回以上

△：10回以上50回未満

×：10回未満

【0037】比較例1～2

30 表2に示す組成配合により、塗料化を行い水性塗料を得た。そして、実施例1と同様にして塗膜を作成し、塗膜性能試験を行った。その試験結果を表2に併記した。

【0038】比較例3

実施例1中のシリコーンゴムに替えて、シリコーンオイル—KF—6011—（信越化学工業（株）製、商標）を用いた他は、実施例1と同様にして水性塗料を調製した。そして、実施例1と同様にして塗膜を作成し、塗膜性能試験を行った。試験結果を表2に併記した。

【0039】

40 【表2】

表 2

		比較例1	比較例2	比較例3
《組成》	(部)			
ディスパースエイドW-22	*1	50	50	50
デヒドラン1620	*3	2	2	2
脱イオン水		50	50	50
カーボンブラック		30	30	30
スーパークロンS-488	*4	900	100	500
SE-1980	*5	65	580	—
KF-6011	*9	—	—	145
脱イオン水		100	600	400
樹脂の混合比率	*6	90/10	10/90	50/50
付着性	*7	○	×	○
耐摩耗性	*8	×	○	×

【0040】表2の注

*1～*8 表1参照

*6 表1参照、ただし比較例3はスーパークロンS-488とKF-6011との樹脂固形分重量比

*9 KF-6011：シリコンオイル、信越化学工業（株）製、商標、加熱残分100%

【0041】表1および表2から、塩素化ポリオレフィンの水分散体およびシリコンゴムの水分散体の含有量

20 が本発明の範囲にある実施例1～4の水性塗料は、付着性および耐摩耗性に優れていることがわかる。これに対して、シリコンゴムの水分散体の含有量が少ない場合（比較例1）は耐摩耗性に劣り、塩素化ポリオレフィンの水分散体の含有量が少ない場合（比較例2）は付着性に劣ることがわかる。またシリコンゴムの代わりにシリコンオイルの水分散体を用いた場合（比較例3）は耐摩耗性に劣ることがわかる。